

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

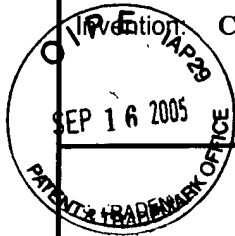
Examiner

WU, Ives J.

Group Art Unit

1713

COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME

I hereby certify that this JP 06-118630 - 8 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on September 14, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)


(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118630

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
	5 0 3			
7/032				
7/038	5 0 5			
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平4-290961	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成4年(1992)10月6日	(72)発明者	脇屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内
		(72)発明者	小林 政一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72)発明者	田中 初幸 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 阿形 明 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅型レジスト用塗布液組成物

(57)【要約】

【構成】 水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有して成る化学増幅型レジスト用塗布液組成物である。

【効果】 リソグラフィー処理における干渉を防止するとともに、プロトンを補給する効果を有し、断面形状に優れたパターンを与えることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有して成る化学増幅型レジスト用塗布液組成物。

【請求項2】 プロトン発生物質が無機酸又は有機酸である請求項1記載の化学増幅型レジスト用塗布液組成物。

【請求項3】 水溶性膜形成成分が分子中に水酸基を含有しないものである請求項1又は2記載の化学増幅型レジスト用塗布液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学増幅型レジスト用の新規の塗布液組成物、さらに詳しくは、化学増幅型レジスト膜に塗布して被膜を形成させることで、リソグラフィ処理における干渉を防止するとともに、プロトンを補給する効果を有し、断面形状に優れたパターンを与える化学増幅型レジスト用塗布液組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、ホトエッチング法による微細加工としてシリコンウエハー上にホトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介し紫外線などの活性光線を照射後、現像して得られたレジストパターンを保護膜として該シリコンウエハーをエッチングするという方法がとられている。

【0003】ところで、半導体デバイスの製造における集積度は近年急速に高まるとともに、超LSIなどの製造においてはサブミクロン領域やクォーターミクロンの領域の超微細パターンの加工精度が要求されるようになってきた。それに伴って露光波長もg線からi線、deep-UVに、さらにはKrFレーザーなどのエキシマレーザーといった短波長化が必要となり、また、短波長の活性光線用レジストとしては、現在化学増幅型レジストが最も期待されている。

【0004】この化学増幅型レジストは、露光により生成したプロトンの触媒作用を利用したレジストであって、極めて高感度、高解像性を有し、プロトン発生剤（感光剤）が少量で済むという利点を有している。該化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、ポジ型としては、ポリビニルフェノールの水酸基をt-ブトキシカルボニル基などの保護基で保護したものをを用い、かつプロトン発生剤としてオニウム塩を用いたレジストが知られている。一方、ネガ型としては樹脂にポリビニルフェノール、プロトン発生剤としてハロゲン化合物、架橋剤としてメラミン誘導体を用いた三成分系のレジストが実用化されている。

【0005】このような化学増幅型レジストにおいては、レジスト膜を露光した際、その表面のプロトン濃度

が低く、得られるレジストパターン上部の形状が丸くなりやすく、そのため、エッチングの際に、エッチングの活性種がレジストパターン上部で散乱し、レジストパターンの下地基板への正確な転写が困難であるという欠点を有している。

【0006】また、ホトレジスト膜を用いたパターン形成においては、一般にホトレジスト膜内で光が多重干渉を起こし、その結果ホトレジスト膜厚の変化とともにパターン寸法が変動するという欠点がある。

10 【0007】化学増幅型レジストにおいては、矩形のレジストパターンを得る方法として、例えば化学増幅型ネガ型レジスト膜の表面を酸処理する方法が試みられている（公開特許番号92-2317号）。しかしながら、この方法は、酸濃度0.001~0.5Mの溶液を噴霧などの手段により、レジスト膜の表面を処理し、アルカリ現像処理に対する難溶化層を形成する方法であって、均一な処理が困難である上、レジスト膜内の光の多重干渉を防止する効果はないなどの欠点を有している。

20 【0008】他方、レジスト膜表面に、露光用光線の透過型反射防止層、例えばポリシロキサン層を形成するパターンの形成方法が提案されている（特開昭60-38821号公報）。しかしながら、この方法は、レジスト膜内の光の多重干渉を防止するには有効であるものの、現像処理する前に有機溶剤を用いて該反射防止層を除去せねばならず、多工程を要する上、化学増幅型レジスト膜に適用しても、その表面のプロトン濃度の低さに起因する欠点を解決することはできない。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、化学増幅型レジスト膜に塗布して、その表面に被膜を形成させることで、リソグラフィ処理におけるレジスト膜内の多重干渉を防止するとともに、プロトンを均一に補給する効果を有し、断面形状の優れたパターンを与える化学増幅型レジスト用塗布液組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

40 【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する化学増幅型レジスト用塗布液組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有する組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有して成る化学増幅型レジスト用塗布液組成物を提供するものである。

【0012】本発明組成物において用いられる水溶性膜形成成分としては、水溶性ポリマーを挙げることができ、この水溶性ポリマーは、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピ

ルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系重合体、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸などのアクリル系重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル系重合体を挙げることができるが、これらの中で、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーである上記アクリル酸系重合体やポリビニルピロリドンなどが好適であり、特にポリビニルピロリドンが好ましく使用できる。これらの水溶性膜形成成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】一方、プロトン発生物質としては、無機酸や有機酸のような酸が好ましい。このような酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を挙げることができる。このほか、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどの弱酸性塩なども用いることができる。これらのプロトン発生物質は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0014】本発明組成物は、通常水溶液の形で用いられ、該水溶性膜形成成分の含有量は0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%の範囲にあるのが望ましく、またプロトン発生物質の含有量は0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%の範囲にあるのが好ましい。

【0015】本発明の塗布液組成物は、化学増幅型レジスト膜の表面に塗布され、その塗布方法については特に制限はなく、任意の方法を用いることができるが、通常スピンコート法が有利である。

【0016】本発明の塗布液組成物が適用される化学増幅型レジストは、ポジ型、ネガ型のいずれであってもよい。

【0017】

【発明の効果】本発明の塗布液組成物は、化学増幅型レジスト膜の表面に塗布し、乾燥することにより、プロトン発生物質を均一に含有する被膜を形成することができる。これによって、リソグラフィ処理において、レジスト膜内の多重干渉が防止されるとともに、プロトンが

補給され、その結果断面形状に優れるパターンが形成される。

【0018】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0019】実施例1

水素化ポリヒドロキシスチレンであるマルカリンカーP HM-C (丸善石油化学社製) 8.5gとメトキシメチル化尿素樹脂1.5gとを乳酸エチル20gに溶解したのち、これに2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン3gを溶解して得たレジスト溶液を得た。

【0020】次に、このレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン雰囲気中に7分間放置して表面処理した5インチシリコンウエハー上に、4000rpmで20秒間スピンコートし、ホットプレート上で110℃で90秒間乾燥することにより、膜厚1.0μmのレジスト層を形成した。次いで2重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.25重量%濃度になるように塩酸を加えた溶液を、レジスト層上にスピンコートし、膜厚約600Åの塗布層を得た。

【0021】次に、1線用縮小投影露光装置NSR-175517A (ニコン社製)により、1線を選択的に露光したのち、100℃で90秒間加熱処理を施し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に1分間浸漬することにより、1線の非照射部分を溶解除去してレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの頭部分は丸くなっておらず、矩形の断面形状のレジストパターンが得られた。

【0022】比較例1

実施例1において、レジスト層上に塗布層を形成しない以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、その断面形状を観察した結果、レジストパターンの頭部分が丸い断面形状のレジストパターンであった。

【0023】実施例2

水素化ポリヒドロキシスチレンであるマルカリンカーP HM-C (丸善石油化学社製) 500gをジオキサン1500gに溶解し、この溶液の中にジ-tert-ブチルジカーボネート91.6gを加え、かきまぜて完全に溶解したのち、トリエチルアミン63.6gを約30分間かけて滴下し、そのまま3時間かきまぜた。さらに得られた溶液に対して4倍量の純水を加え、かきまぜることで樹脂を析出させたのち、ろ別し、純水により洗浄後、脱水、乾燥した。

【0024】次いで、この樹脂10g及び2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1molと1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド4モ

5

ルとのエステル化反応生成物3gを乳酸エチル40gに溶解してレジスト溶液を得た。

【0025】次に、このレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン雰囲気中に7分間放置して表面処理した5インチシリコンウエハー上に、3500rpmで20秒間スピンコートし、ホットプレート上で110℃で90秒間乾燥することにより、膜厚1.0μmのレジスト層を形成した。次いで4重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.3重量%濃度となるように塩酸を加えた溶液を、レジスト層の上にスピンコートし、膜厚が約70

0Åの塗布層を得た。
【0026】次に、エキシマレーザ用縮小投影露光装置NSR-1505EX（ニコン社製）により、エキシマレーザを選択的に露光したのち、100℃で90秒間加熱処理を施し、次に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に1分間浸漬することにより、エキシマレーザの照射部分が溶解除去した。形成されたレジストパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、矩形の極めて断面形状に優れたレジストパターンが得られた。

【0027】比較例2

実施例2において、レジスト層上に塗布層を形成しない

6

以外は、実施例2と同様の操作により、レジストパターンを形成し、その断面形状を観察した結果、レジストパターンの断面形状はオーバーハング状になり、実用的なレジストパターンは得られなかった。

【0028】実施例3

実施例1で用いたポリビニルピロリドンと塩酸の水溶液に代えて、2重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.3重量%濃度になるように硝酸を加えた溶液を使用した以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、その断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの頭部分は丸くならず、矩形の断面形状のレジストパターンが得られた。

【0029】実施例4

実施例1で用いたポリビニルピロリドンと塩酸の水溶液に代えて、2重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.3重量%濃度になるようにトリフルオロ酢酸を加えた溶液を使用した以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、その断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの頭部分は丸くならず、矩形の断面形状のレジストパターンが得られた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
H 0 1 L 21/027				

(72)発明者 中山 寿昌
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-118630

(43) 公開日 平成6年(1994)4月28日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
	5 0 3			
7/032				
7/038	5 0 5			
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平4-290961

(22) 出願日 平成4年(1992)10月6日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 田中 初幸

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト用塗布液組成物

(57) 【要約】

【構成】 水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有して成る化学増幅型レジスト用塗布液組成物である。

【効果】 リソグラフィー処理における干渉を防止するとともに、プロトンを補給する効果を有し、断面形状に優れたパターンを与えることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有して成る化学増幅型レジスト用塗布液組成物。

【請求項2】 プロトン発生物質が無機酸又は有機酸である請求項1記載の化学増幅型レジスト用塗布液組成物。

【請求項3】 水溶性膜形成成分が分子中に水酸基を含有しないものである請求項1又は2記載の化学増幅型レジスト用塗布液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学増幅型レジスト用の新規の塗布液組成物、さらに詳しくは、化学増幅型レジスト膜に塗布して被膜を形成させることで、リソグラフィ処理における干渉を防止するとともに、プロトンを補給する効果を有し、断面形状に優れたパターンを与える化学増幅型レジスト用塗布液組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、ホトエッチング法による微細加工としてシリコンウエハー上にホトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介し紫外線などの活性光線を照射後、現像して得られたレジストパターンを保護膜として該シリコンウエハーをエッチングするという方法がとられている。

【0003】ところで、半導体デバイスの製造における集積度は近年急速に高まるとともに、超LSIなどの製造においてはサブミクロン領域やクォーターミクロンの領域の超微細パターンの加工精度が要求されるようになってきた。それに伴って露光波長もg線からi線、deep-UVに、さらにはKrFレーザーなどのエキシマレーザーといった短波長化が必要となり、また、短波長の活性光線用レジストとしては、現在化学増幅型レジストが最も期待されている。

【0004】この化学増幅型レジストは、露光により生成したプロトンの触媒作用を利用したレジストであって、極めて高感度、高解像性を有し、プロトン発生剤（感光剤）が少量で済むという利点を有している。該化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、ポジ型としては、ポリビニルフェノールの水酸基をt-ブトキシカルボニル基などの保護基で保護したものを用い、かつプロトン発生剤としてオニウム塩を用いたレジストが知られている。一方、ネガ型としては樹脂にポリビニルフェノール、プロトン発生剤としてハロゲン化合物、架橋剤としてメラミン誘導体を用いた三成分系のレジストが実用化されている。

【0005】このような化学増幅型レジストにおいては、レジスト膜を露光した際、その表面のプロトン濃度

2

が低く、得られるレジストパターン上部の形状が丸くなりやすく、そのため、エッチングの際に、エッチングの活性種がレジストパターン上部で散乱し、レジストパターンの下地基板への正確な転写が困難であるという欠点を有している。

【0006】また、ホトレジスト膜を用いたパターン形成においては、一般にホトレジスト膜内で光が多重干渉を起こし、その結果ホトレジスト膜厚の変化とともにパターン寸法が変動するという欠点がある。

10 【0007】化学増幅型レジストにおいては、矩形のレジストパターンを得る方法として、例えば化学増幅型ネガ型レジスト膜の表面を酸処理する方法が試みられている（公開特許番号92-2317号）。しかしながら、この方法は、酸濃度0.001~0.5Mの溶液を噴霧などの手段により、レジスト膜の表面を処理し、アルカリ現像処理に対する難溶化層を形成する方法であって、均一な処理が困難である上、レジスト膜内の光の多重干渉を防止する効果はないなどの欠点を有している。

20 【0008】他方、レジスト膜表面に、露光用光線の透過型反射防止層、例えばポリシロキサン層を形成するパターンの形成方法が提案されている（特開昭60-38821号公報）。しかしながら、この方法は、レジスト膜内での光の多重干渉を防止するには有効であるものの、現像処理する前に有機溶剤を用いて該反射防止層を除去せねばならず、多工程を要する上、化学増幅型レジスト膜に適用しても、その表面のプロトン濃度の低さに起因する欠点を解決することはできない。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、化学増幅型レジスト膜に塗布して、その表面に被膜を形成させることで、リソグラフィ処理におけるレジスト膜内の多重干渉を防止するとともに、プロトンを均一に補給する効果を有し、断面形状の優れたパターンを与える化学増幅型レジスト用塗布液組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

40 【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する化学増幅型レジスト用塗布液組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有する組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、水溶性膜形成成分とプロトン発生物質とを含有して成る化学増幅型レジスト用塗布液組成物を提供するものである。

【0012】本発明組成物において用いられる水溶性膜形成成分としては、水溶性ポリマーを挙げることができ、この水溶性ポリマーは、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピ

ルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系重合体、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸などのアクリル系重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル系重合体を挙げることができるが、これらの中で、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーである上記アクリル酸系重合体やポリビニルピロリドンなどが好適であり、特にポリビニルピロリドンが好ましく使用できる。これらの水溶性膜形成成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0013】一方、プロトン発生物質としては、無機酸や有機酸のような酸が好ましい。このような酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を挙げることができる。このほか、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどの弱酸性塩なども用いることができる。これらのプロトン発生物質は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

【0014】本発明組成物は、通常水溶液の形で用いられ、該水溶性膜形成成分の含有量は0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%の範囲にあるのが望ましく、またプロトン発生物質の含有量は0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%の範囲にあるのが好ましい。

【0015】本発明の塗布液組成物は、化学増幅型レジスト膜の表面に塗布され、その塗布方法については特に制限はなく、任意の方法を用いることができるが、通常スピコート法が有利である。

【0016】本発明の塗布液組成物が適用される化学増幅型レジストは、ポジ型、ネガ型のいずれであってもよい。

【0017】

【発明の効果】本発明の塗布液組成物は、化学増幅型レジスト膜の表面に塗布し、乾燥することにより、プロトン発生物質を均一に含有する被膜を形成することができる。これによって、リソグラフィ処理において、レジスト膜内の多重干渉が防止されるとともに、プロトンが

補給され、その結果断面形状に優れるパターンが形成される。

【0018】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0019】実施例1

水素化ポリヒドロキシスチレンであるマルカリンカーP HM-C (丸善石油化学社製) 8.5gとメトキシメチル化尿素樹脂1.5gとを乳酸エチル20gに溶解したのち、これに2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン3gを溶解して得たレジスト溶液を得た。

【0020】次に、このレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン雰囲気中に7分間放置して表面処理した5インチシリコンウエハー上に、4000rpmで20秒間スピコートし、ホットプレート上で110℃で90秒間乾燥することにより、膜厚1.0μmのレジスト層を形成した。次いで2重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.25重量%濃度になるように塩酸を加えた溶液を、レジスト層上にスピコートし、膜厚約600Åの塗布層を得た。

【0021】次に、1線用縮小投影露光装置NSR-175517A (ニコン社製)により、1線を選択的に露光したのち、100℃で90秒間加熱処理を施し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に1分間浸漬することにより、1線の非照射部分を溶解除去してレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの頭部分は丸くなっておらず、矩形の断面形状のレジストパターンが得られた。

【0022】比較例1

実施例1において、レジスト層上に塗布層を形成しない以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、その断面形状を観察した結果、レジストパターンの頭部分が丸い断面形状のレジストパターンであった。

【0023】実施例2

水素化ポリヒドロキシスチレンであるマルカリンカーP HM-C (丸善石油化学社製) 500gをジオキサン1500gに溶解し、この溶液の中にジ-tert-ブチルジカーボネート91.6gを加え、かきまぜて完全に溶解したのち、トリエチルアミン63.6gを約30分間かけて滴下し、そのまま3時間かきまぜた。さらに得られた溶液に対して4倍量の純水を加え、かきまぜることで樹脂を析出させたのち、ろ別し、純水により洗浄後、脱水、乾燥した。

【0024】次いで、この樹脂10g及び2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1molと1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド4モ

5

ルとのエステル化反応生成物3gを乳酸エチル40gに溶解してレジスト溶液を得た。

【0025】次に、このレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン雰囲気中に7分間放置して表面処理した5インチシリコンウエハー上に、3500rpmで20秒間スピコートし、ホットプレート上で110℃で90秒間乾燥することにより、膜厚1.0μmのレジスト層を形成した。次いで4重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.3重量%濃度となるように塩酸を加えた溶液を、レジスト層の上にスピコートし、膜厚が約700Åの塗布層を得た。

【0026】次に、エキシマレーザ用縮小投影露光装置NSR-1505EX（ニコン社製）により、エキシマレーザを選択的に露光したのち、100℃で90秒間加熱処理を施し、次に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に1分間浸漬することにより、エキシマレーザの照射部分が溶解除去した。形成されたレジストパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、矩形の極めて断面形状に優れたレジストパターンが得られた。

【0027】比較例2

実施例2において、レジスト層上に塗布層を形成しない

6

以外は、実施例2と同様の操作により、レジストパターンを形成し、その断面形状を観察した結果、レジストパターンの断面形状はオーバーハング状になり、実用的なレジストパターンは得られなかった。

【0028】実施例3

実施例1で用いたポリビニルピロリドンと塩酸の水溶液に代えて、2重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.3重量%濃度になるように硝酸を加えた溶液を使用した以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、その断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの頭部分は丸くならず、矩形の断面形状のレジストパターンが得られた。

【0029】実施例4

実施例1で用いたポリビニルピロリドンと塩酸の水溶液に代えて、2重量%ポリビニルピロリドン水溶液に対して0.3重量%濃度になるようにトリフルオロ酢酸を加えた溶液を使用した以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成し、その断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの頭部分は丸くならず、矩形の断面形状のレジストパターンが得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
H 0 1 L 21/027				

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内